Kirkwood InstabilityのDynamicalな側面(液体は固体とどう違うか,基研研究会報告)

小林, 謙二

gasで固体状態への相変化が起る密度も求めている。彼等の方法はLennard-Jonesポテンシャルで相互作用している体系にも応用され，数値実験により状態図が求められている。[8)]

文　　献

1) J.G.Kirkwood : Phase Transformations in Solids (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951) p.67.
2) W.Kunkin and H.L.Frisch, J.Chem. Phys.50, 1817(1969).
3) B.Jancovici, Physica 32, 1663(1966).
4) R.Brout, Physica 29, 1041(1963).
5) D.Levesque and L.Verlet, Physics Letters 11, 36(1964).
6) J.G.Kirkwood, J.Chem. Phys. 18, 380(1950).
7) W.G.Hoover and F.H.Ree, J.Chem. Phys. 47, 4873(1967) ; 49, 3609(1968).
8) Jean - Pierre Hansen and L.Verlet, Phase Transition of the Lennard - Jones System (preprint) ;
Jean - Pierre Hansen, The Classical Lennard - Jones Solid above the Triple Point Temperature (preprint).

Kirkwood InstabilityのDynamicalな側面

東大物性研　小　林　謙　二

Liquid－Crystal相転移はLiquid－Gasの相転移に比べて大変むずかしく，今だにcomprehensive theoryはないと言ってもよいであろう。

融解（あるいは凝固）の理論は大きく分けるとLennard－Jones－Devonshire 型のcellモデルに立脚するものとKirkwood型のものになる。Kirkwoodはすでに１９３９年にある種の仮定の下にHard sphere系の動径

分布関数を計算し，$g_1^{(2)}(x)$ は次のようになることを示した。

$$g_1^{(2)}(x)-1=\left(\frac{A}{x}\right)e^{-\alpha x}\cos(\beta x+\delta) \tag{1}$$

ここで，α と β は

$$1+\left(\frac{\lambda}{X^3}\right)\left[X\cdot\cosh X-\sinh X\right]=0 \tag{2}$$

の根 $\alpha\pm i\beta$ である。λ が34.8より大きくなると，$\alpha\equiv0$ となり，(1)式の $g^{(2)}(x)$ は long range な crystalline order の存在を表わしていると言ってよい。そのとき，$\beta\fallingdotseq5.76$ であり，これを $k_c a$ と表わそう。つまり，coherence length $l_c=1/\alpha$ は isochoric change では，$(T-T_{lim})^{-1/2}$ に従って，isothermal change では $(v-v_{lim})^{-1/2}$ に従って増大する。ここで，T_{lim}，v_{lim} は $\lambda_c=34.8$ に対応する温度と体積で以下 limiting point と呼ぼう（Fisher：Statistical Theory of Liquids, chap.7 参照）。

一方，1951年にやはり Kirkwood は1体分布関数 $f^{(1)}(v,r)$ と pair correlation function $g^{(2)}(r_1,r_2)$ を用いて，液相の不安定性を論じ，(1)，(2)式と同じような結果を得た。これは，いわば Kirkwood − Monroe 流の取り扱いと言ってよいであろう。これらは，いずれも static な取り扱いであるので，これを Dynamical に拡張してみるのも興味深い。そのためには次の Landau − Vlasov 型の方程式を用いればよい。

$$\frac{\partial f^{(1)}(v,r,t)}{\partial t}+\vec{v}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{r}}f^{(1)}(v,r,t)+\frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial f^{(1)}(v,r,t)}{\partial\vec{v}}=0,$$

$$\vec{F}=-\triangle_r V_0(r,t)+\iint\frac{(\vec{r}-\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}V'(|\vec{r}-\vec{r}'|)\,g^{(2)}(\vec{r},\vec{r}-\vec{r}',t)$$

$$\times f^{(1)}(v',r',t)\quad d^3r'\cdot d^3v' \tag{3}$$

ここで，$f^{(1)}(v,r,t)=f_1^{(0)}(v)\left[1+\phi(v,r,t)\right]$，

$$g^{(2)}(r_1,r_{12},t)=g_1^{(2)}(r_{12})+\chi(r_1,r_{12},t)$$

とおいて，ϕ，χ について線型化をおこない

$$\phi_{k,p}(v)=\int d^3r\int_0^\infty dt\cdot e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r})}\cdot e^{-pt}\cdot\phi(v,r,t),$$

$$\phi_{k,p}\equiv\int\phi_{k,p}(v)\ f_1^{(0)}(v)d^3v$$

とすると，$\phi_{k,p}$ については

$$\phi_{k,p}=\frac{\displaystyle\int\frac{(\vec{v}\cdot\vec{\Delta}_{k\cdot p})}{p+i(\vec{k}\cdot\vec{v})}\ f_1^{(0)}(v)\,d^3v}{\left[1-\displaystyle\int\frac{i(\vec{k}\cdot\vec{v})\,G(k)}{p+i(\vec{k}\cdot\vec{v})}\cdot f_1^{(0)}(v)\,d^3v\right]} \tag{4}$$

$$G(k)=-\frac{4\pi}{k^3\cdot k_BT}\int_0^\infty\left[kr\ \cos\ kr-\sin\ kr\right]\frac{dV}{dr}g_1^{(2)}(r)dr$$

となる。

これをとくと

（Ⅰ）$\left(-\rho_1^{(0)}G(k)\right)\gg 1$の場合

には，次式で与えられる振動数ω damping decrement γ をもつ集団励起 -Zero Sound が得られる。$\left(v_0=\sqrt{2k_BT/m}\right)$

$$\frac{\omega}{kv_0}=\sqrt{\frac{-\rho_1^{(0)}G(k)}{2}},$$

$$\frac{\gamma}{kv_0}=\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(-\rho_1^{(0)}G(k)\right)^2\cdot e^{-\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\left(-\rho_1^{(0)}G(k)\right)} \tag{5}$$

（Ⅱ）$\rho_1^{(0)}G(k)\approx 1$ の場合は前述のtransition の場合に対応し，その近傍でsoft mode（但し，non-propagating で波数 k_c のモード）が得られる。

$$\omega=0,$$

$$\gamma=-\frac{k_cv_0}{\sqrt{\pi}}\rho_1^{(0)}\left(\frac{\partial G(k_c,T,\rho_1^{(0)})}{\partial T}\right)_{T=T_{lim}}\cdot(T-T_{Lim}) \tag{6}$$

isothermal changeの場合には$(T-T_{lim})$の代りに$(v-v_{lim})$が入る。ここでT_{lim} は凝固温度 T_f に一致しない（転移は1次である）ことを注意し

ておこう。一般には

$$T^{(l)}_{\mathrm{lim}} < T_f < T^{(s)}_{\mathrm{lim}} \tag{7}$$

が成り立つ。すなわち，転移が1次であるために，freezingを論ずるためには液相ばかりでなく，固相の知見も必須となる。以上の詳しい点は，K.K. Kobayashi : J.Phys. Soc. Japan. 27 (1969) 1116 (11月号)を参照されたい。

最後に，最近，Kunkin と Frisch が Kirkwood Instability に対する短い criticism を J.Chem. Phys. (1969) 2月号にのせている。この点に関しての意見は留保するが，例の有名な計算機実験で，Kirkwood Transition (または Alder Transition)が験証されていることでもあるし，大筋において，Kirkwoodが考えた転移が存在するように筆者には思われる。

固体と液体との差異が最も鮮明に現われるのは，分子配列の対称性と動的性質とであるが，2日目は後者を，とくにquasi－phonon を中心として話しが進められた。プログラムおよび話しの要旨は次の通りである。

（ 森　肇 ）

9月30日

（午前）　o　小幡行雄（原研）

“分子運動と素励起”

（午後）　o　千原順三（原研）

“古典液体と固体，HeII，He^3”

o　村瀬千明（東大教養物理）

“簡単な液体の密度応答関数とその動的振舞い”

o　武野正三（京大基研）

“Phonons in anharmonic solids & amorphous solids”